

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-34536  
(P2003-34536A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C O 1 G 53/00		C O 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
H O 1 M 4/02		H O 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-218995 (P2001-218995)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 菊地 一寛

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 島 耕司

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高嵩密度を有し、リチウム二次電池の正極活物質として用いるに好適な層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法を提供する。

【構成】 粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子〔Ni〕とマンガン原子〔Mn〕とのモル比〔Ni/Mn〕として0.7～9.0の範囲で含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体とした後、該複合酸化物粉体を粉碎する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子〔Ni〕とマンガン原子〔Mn〕とのモル比〔Ni/Mn〕として0.7～9.0の範囲で含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となした後、該複合酸化物粉体を粉碎することを特徴とする層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

【請求項2】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の粉碎を湿式粉碎により行い、次いで、噴霧乾燥により乾燥させる請求項1に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

【請求項3】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を粉碎した後、加熱処理する請求項1又は2に記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

【請求項4】 粉碎後の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体が、下記一般式(I)で表される複合酸化物である請求項1乃至3のいずれかに記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

## 【化1】



〔式(I)中、 $x$ は、 $0 < x \leq 1.2$ の数であり、 $y$ 及び $z$ はそれぞれ、 $0.7 \leq y/z \leq 9.0$ 、及び、 $0 \leq 1-y-z \leq 0.5$ の関係を満たす数であり、 $Q$ は、Mg、Al、Ca、Fe、及びCoからなる群から選択されるいずれかの金属原子を示す。〕

【請求項5】 粉碎後の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体が、BET法による比表面積 $0.1 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のものである請求項1乃至4のいずれかに記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

【請求項6】 粉碎後の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体が、タップ密度 $0.5 \sim 3.0 \text{ g/cc}$ のものである請求項1乃至5のいずれかに記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

【請求項7】 粉碎後の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体が、そのタップ密度の粉碎前のタップ密度に対する比1.10以上のものである請求項1乃至6のいずれかに記載の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法に関し、特に高嵩密度を有し、リチウム二次電池の正極活物質として用いるに好適な層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、リチウム二次電池は、高エネルギー密度及び高出力密度等に優れ、小型化・軽量化できることから、ノート型パソコン、携帯電話、ハンディビデオカメラ等の携帯機器の電源として急激な伸びを示しており、そのリチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムと、コバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属との複合酸化物、例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物等が、高性能の電池特性が得られることから注目され、一部実用化に到っている。

【0003】更に、複合酸化物としての安定化や、電池としての高容量化或いは高温での電池特性の改良等を目的とし、経済性等も勘案して、それらの遷移金属原子の一部を他の金属原子で置換した各種の複合酸化物の研究も進められており、その中で、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )で表される層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が注目され、例えば、Solid State Ionics 311-318(1992)、J. Mater. Chem. 1149-1155(1996)、J. Power Sources 629-633(1997)、J. Power Sources 46-53(1998)等には、 $0 \leq x \leq 0.5$ の層状複合酸化物の単一相の合成例が報告され、又、第41回電池討論会2D20(2000)では、 $x = 0.5$ 、即ちNi/Mn=1の単一相の合成例が報告されている。

【0004】一方、これらの複合酸化物の製造方法としては、例えば、リチウム源化合物と前記の如き遷移金属源化合物等を、粉碎及び混合した後、焼成する等の乾式法、又は、リチウム源化合物と前記の如き遷移金属源化合物等とを水等の媒体に分散させ粉碎及び混合したスラリーを、或いは、リチウム源化合物と前記の如き遷移金属源化合物等を粉碎した後、水等の媒体に分散させ混合したスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させた後、焼成する等の湿式法等の方法があるが、得られる複合酸化物粉体を球状に形成でき、高嵩密度の粉体が得られ易いことから、後者湿式法の方が優れる方法とされている。

【0005】しかしながら、本発明者等の検討によると、従来知られている層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、前記湿式法によって製造される複合酸化物であっても、スピネル型複合酸化物等に比して、粉体嵩密度が低く、そのため、正極活物質として正極に用いたときに、一定のエネルギー容量を確保するためには電池を大型化せざるを得ず、又、電池を小型化すると低エネルギー容量しか得られない等の問題を内在するものであることが判明した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術としての層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体における前記問題を解決すべくなされたものであって、従って、本発明は、高嵩密度を有し、リチウム二次電池の正極活物質として用いるに好適な層状リチウムニッケル

マンガン複合酸化物粉体の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を更に粉碎することによって前記目的を達成できることを見出し本発明に到達したもので、従って、本発明は、粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子〔Ni〕とマンガン原子〔Mn〕とのモル比〔Ni/Mn〕として0.7~9.0の範囲で含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となした後、該複合酸化物粉体を粉碎する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法、を要旨とする。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、まず、粉碎及び混合された少なくともリチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを含有するスラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となす。

【0009】ここで、リチウム源化合物、ニッケル源化合物、及びマンガン源化合物としては、リチウム、ニッケル、及びマンガンの各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩、アルキル化物、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、スラリー化における媒体への分散或いは溶解性、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の非発生性等を考慮して選択される。

【0010】そのリチウム源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOCOCH}_3$ 、 $\text{Li}_3(\text{OCOC})_3$ 、 $\text{H}_4\text{OH}$ （クエン酸リチウム）、 $\text{LiCH}_3$ 、 $\text{LiC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 等が挙げられ、中で、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{CO}_2$ が好ましく、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が特に好ましい。

【0011】又、ニッケル源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 等が挙げられ、中で、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が好ましく、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiOOH}$ が特に好ましい。

【0012】又、マンガン源としては、具体的には、例えば、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnOOH}$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{Mn}$

$(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{MnC}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCl}_2$ 等が挙げられ、中で、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnOOH}$ が好ましく、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ が特に好ましい。

【0013】尚、本発明において、前記リチウム源、ニッケル源、及びマンガン源の各化合物としては、化合物の状態スラリー媒体中に存在する場合の外、スラリー媒体中でカチオンとアニオンとに解離し、リチウムカチオン、ニッケルカチオン、或いはマンガンカチオンとして存在する場合も含むものとする。

【0014】又、本発明においては、前記リチウム源化合物、ニッケル源化合物、及びマンガン源化合物を含有するスラリーには、これらの化合物の他に、マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、鉄源化合物、及びコバルト源化合物からなる群から選択されるいずれかの化合物を更に含有していてもよい。

【0015】ここで、マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、鉄源化合物、及びコバルト源化合物としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、鉄、及びコバルトの各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩、カルボン酸塩、アルキル化物、ハロゲン化、炭化物等が挙げられるが、これらの中から、スラリー化における媒体への分散或いは溶解性、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の非発生性等を考慮して選択される。

【0016】そのマグネシウム源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 等が挙げられ、中で、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が好ましく、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が特に好ましい。

【0017】又、アルミニウム源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等が挙げられ、中で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlOOH}$ が好ましく、 $\text{AlOOH}$ が特に好ましい。

【0018】又、カルシウム源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaC}_2$ 等が挙げられ、中で、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ が好ましく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が特に好ましい。

【0019】又、鉄源化合物としては、具体的には、例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2$

O、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>等が挙げられ、中で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeOOHが好ましく、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOOHが特に好ましい。

【0020】又、コバルト源化合物としては、具体的には、例えば、CoO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・7H<sub>2</sub>O、Co(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、CoCl<sub>2</sub>等が挙げられ、中で、CoO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co(OH)<sub>2</sub>が好ましく、Co(OH)<sub>2</sub>が特に好ましい。

【0021】尚、前記マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、鉄源化合物、及びコバルト源化合物の中で、マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、コバルト源化合物が好ましく、アルミニウム源化合物、コバルト源化合物が特に好ましい。又、これらの各化合物としても、化合物の状態でスラリー媒体中に存在する場合の外、スラリー媒体中でカチオンとアニオンとに解離し、マグネシウムカチオン、アルミニウムカチオン、カルシウムカチオン、鉄カチオン、或いはコバルトカチオンとして存在する場合も含むものとする。

【0022】本発明において、少なくとも前記リチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを含有し、必要に応じて、前記マグネシウム源化合物、アルミニウム源化合物、カルシウム源化合物、鉄源化合物、及びコバルト源化合物からなる群から選択されるいずれかの化合物を含有するスラリーは、水等の媒体中にこれらの化合物を加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機を用いて粉碎及び混合するか、或いは、これらの化合物をハンマーミル、ローミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて粉碎した後、水等の媒体中に加え混合する等の方法により調製されるが、水等の媒体中で粉碎及び混合する前者方法が、均一なスラリーが得られる上で好ましい。

【0023】そして、本発明においては、前記スラリーは、前記ニッケル源化合物とマンガン源化合物とを、ニッケル原子〔Ni〕とマンガン原子〔Mn〕とのモル比〔Ni/Mn〕として0.7~9.0の範囲で含有することが必要であり、Ni/Mnとして0.8~1.2の範囲とするのが好ましく、0.9~1.1の範囲とするのが更に好ましく、0.95~1.05の範囲とするのが特に好ましい。Ni/Mnの値が前記範囲未満では、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を単一相で合成することが困難となり、一方、前記範囲超過では、経済性の面で不利となる。

【0024】尚、その際のスラリー中における化合物全体による固形分濃度としては、後述する噴霧乾燥により形成される粉体粒子径を最適な範囲に確保する上で、通常10重量%以上、好ましくは12.5重量%以上とし、又、均一なスラリーを確保する上で、通常50重量

%以下、好ましくは35重量%以下とする。

【0025】又、スラリー中における各化合物の平均粒子径は、前述の粉碎混合方法及びその条件により制御することができるが、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として、後述する焼成における反応性、及び高嵩密度を確保する上で、通常2μm以下、好ましくは1μm以下、更に好ましくは0.5μm以下とし、又、経済性の面から、通常0.01μm以上、好ましくは0.05μm以上、更に好ましくは0.1μm以上とする。

【0026】又、スラリーの粘度としては、BM型粘度計により測定した値として、後述する噴霧乾燥により形成される粉体粒子径を最適な範囲に確保する上で、通常50mPa・秒以上、好ましくは100mPa・秒以上、更に好ましくは200mPa・秒以上とし、又、スラリーの取扱性を確保する上で、通常3000mPa・秒以下、好ましくは2000mPa・秒以下、更に好ましくは1600mPa・秒以下とする。

【0027】本発明において、粉碎及び混合された少なくとも前記リチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを含有する前記スラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となす。

【0028】ここで、噴霧乾燥とは、前記スラリーを液滴化して加熱された気体流中へ噴霧飛散させ、該気体流で搬送しながら急速に乾燥させて粉体を得る公知の乾燥法であり、その装置としては、例えば、ロータリーアトマイザー、二流体ノズル型或いは四流体ノズル型スプレードライヤー等が挙げられる。又、液滴化する際の加圧気体としては、空気、窒素等が用いられ、そのガス線速としては、通常100m/秒以上、好ましくは200m/秒以上、更に好ましくは300m/秒以上とし、通常1000m/秒以下とする。又、加熱された気体流としては、通常50℃以上、好ましくは70℃以上とし、通常120℃以下、好ましくは100℃以下の温度とする。

【0029】この噴霧乾燥により、前記各化合物の粉碎混合物としての球形状の粉体得られる。その粉体の平均粒子径は、前述の噴霧方法、ノズル形状、加圧気体噴射速度、スラリー供給速度、加熱気体流温度等によって制御することができるが、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として、好ましくは50μm以下、更に好ましくは30μm以下とし、通常4μm以上、好ましくは5μm以上とする。

【0030】前記噴霧乾燥により得られた粉体を、例えば、箱型炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等の装置内で、空気等の酸素含有ガス或いは酸素ガス雰囲気下、又は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは酸素含有ガス或いは酸素ガス雰囲気下、加熱処理し焼成する。

【0031】その際の焼成温度としては、反応性を確保する上で、通常200℃以上、好ましくは600℃以上、更に好ましくは800℃以上とし、又、欠陥のない層状複合酸化物を形成する上で、通常1050℃以下、好ましくは1000℃以下、更に好ましくは950℃以下とする、尚、その際の加熱時間としては、0.5～50時間程度とし、加熱処理後、5℃/分以下の速度で徐冷するのが好ましい。

【0032】本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法は、以上の如くして、粉碎及び混合された少なくとも前記リチウム源化合物とニッケル源化合物とマンガン源化合物とを含有する前記スラリーを、噴霧乾燥により乾燥させ、焼成することにより前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体となした後、該複合酸化物粉体を粉碎することを必須とする。

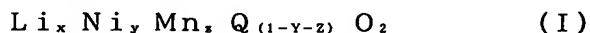
【0033】ここで、粉碎は、基本的には、前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造におけると同様にして、水等の媒体中に該複合酸化物粉体を加え、湿式粉碎機を用いて湿式粉碎し、乾燥させるか、或いは、該複合酸化物粉体を乾式粉碎機を用いて乾式粉碎する等によりなされるが、前者の湿式粉碎による方法が、均一な球形粉体を得る上で好ましい。尚、前者の湿式粉碎による場合の乾燥は、前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造におけると同様にして、噴霧乾燥によるのが好ましい。又、後者の乾式粉碎による場合には、粉碎後の粉体に球形処理を施すのが好ましい。

【0034】又、粉碎後の複合酸化物には、粉体の機械的強度を確保する上で、加熱処理を施すのが好ましく、その加熱処理方法としては、基本的には、前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造における焼成と同様の方法を採用するのが好ましい。尚、その際の加熱温度としては、通常700℃以上、好ましくは750℃以上、更に好ましくは800℃以上とし、通常1050℃以下、好ましくは1000℃以下、更に好ましくは950℃以下とする。

【0035】本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法による層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、下記一般式(I)で表される複合酸化物であるのが好ましい。

【0036】

【化2】



【0037】〔式(I)中、 $x$ は、 $0 < x \leq 1.2$ の数であり、 $y$ 及び $z$ はそれぞれ、 $0.7 \leq y/z \leq 9$ 、 $0$ 、及び、 $0 \leq 1-y-z \leq 0.5$ の関係を満たす数であり、 $Q$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、及び $\text{Co}$ からなる群から選択されるいずれかの金属原子を示す。〕

【0038】前記式(I)において、 $0 < x \leq 1.1$ であるのが好ましく、 $x$ が前記範囲超過では、層状複合酸

化物として結晶構造が不安定となり、電池に用いたときに電池容量の低下を引き起こす傾向となる。又、 $0.8 \leq y/z \leq 1.2$ であるのが好ましく、 $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ であるのが更に好ましく、 $0.95 \leq y/z \leq 1.05$ であるのが特に好ましい。 $y/z$ が前記範囲未満では、層状複合酸化物を単一相で得ることが困難な傾向となり、一方、前記範囲超過では、経済性の面で不利となる。又、 $0 \leq 1-y-z \leq 0.35$ であるのが好ましく、 $0 \leq 1-y-z \leq 0.25$ であるのが更に好ましい。 $1-y-z$ が前記範囲超過では、電池に用いたときに電池容量の低下を引き起こす傾向となる。

【0039】又、本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法による層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置により測定した値として、平均一次粒子径が、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下のものである。又、平均二次粒子径が、通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以下のものである。又、BET法による比表面積が、通常 $0.1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $4.0 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、通常 $10.0 \text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $8.0 \text{m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

【0040】又、本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法による層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、粉体充填密度としての200回タップ後のタップ密度が、通常 $0.5 \text{g/cc}$ 以上、好ましくは $0.6 \text{g/cc}$ 以上、更に好ましくは $0.8 \text{g/cc}$ 以上であり、通常 $3.0 \text{g/cc}$ 以下、好ましくは $2.5 \text{g/cc}$ 以下のものであり、そして、そのタップ密度の粉碎前のタップ密度に対する比が、好ましくは $1.10$ 以上、更に好ましくは $1.15$ 以上となって、嵩密度における顕著な改良効果を示すものとなる。尚、この比が大きい程、改良効果が顕著となるが、実用的には $1.0$ 以下、特に $1.05$ 以下である。

【0041】本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体の製造方法による層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、高嵩密度を有することから、リチウム二次電池の正極活物質として用いるに好適である。

【0042】本発明の製造方法により得られる層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体のリチウム二次電池の正極活物質としての使用法は、従来公知の方法による。即ち、正極活物質としての本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を、結着剤と共に、必要に応じて導電剤を加え、溶媒に分散させた塗布液となし、該塗布液を集電体表面に塗布し、乾燥させた後、好ましくは一軸プレスやロールプレス等により圧密化処理を行うことにより、集電体表面に正極活物質含有層を形

成し、正極とされる。

【0043】ここで、用いられる結着剤としては、例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等の樹脂、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、弗素ゴム等のゴム、その他、ポリ酢酸ビニル、セルロース等の高分子物質が、又、導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素質微粒子が、それぞれ挙げられ、又、溶媒としては、例えば、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル系溶媒、ジエチルトリアミン、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン系溶媒、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0044】又、集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の、厚みが、通常1~1000 $\mu$ m、好ましくは5~500 $\mu$ mの箔が挙げられ、正極の集電体としてはアルミニウム箔が好ましい。尚、正極活物質含有層の厚みは、通常1~1000 $\mu$ m、好ましくは10~200 $\mu$ mとされる。

【0045】又、正極活物質含有層における正極活物質の含有割合は、電池容量等の電池特性を確保する上で、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上とし、電極としての機械的強度等を確保する上で、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下、更に好ましくは95重量%以下とする。又、結着剤の含有割合は、電極としての機械的強度等を確保する上で、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上とし、電池容量や導電性等の電池特性を確保する上で、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下とする。又、導電剤の含有割合は、導電性等の電池特性を確保する上で、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上とし、電池容量等の電池特性を確保する上で、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは15重量%以下とする。

【0046】又、負極は、負極活物質を、結着剤と共に溶媒に分散させた塗布液となし、該塗布液を集電体表面に塗布し、乾燥させた後、好ましくは一軸プレスやロールプレス等により圧密化処理を行うことにより、集電体表面に負極活物質含有層を形成し、負極とされる。

【0047】ここで、用いられる負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウムアルミニウム合金、黒鉛、石炭系や石油系コークスの炭化物、石炭系や石油系ピッチの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェ

ノール樹脂や結晶セルロース等の炭化物、ファーンズブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラック、及び、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  (MはHg、P、B、Si、Ge、又はSbであり、 $x$ は $0 \leq x < 1$ である。)、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$  (MはMg、P、B、Si、Ge、Sb、又はMnであり、 $x$ は $0 \leq x < 3$ である。)、 $\text{LiSiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{LiSnO}_2$ 等が挙げられ、又、結着剤、溶媒等は前記正極の形成における同様のものが挙げられる。又、集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の箔が挙げられ、負極の集電体としては銅箔が好ましい。

【0048】そして、集電体表面に正極活物質含有層を有する正極と、集電体表面に負極活物質含有層を有する負極と、電解質層と、必要に応じて正極と負極の間に介在させるセパレータとから、リチウム二次電池が構成される。

【0049】ここで、電解質層としては、例えば、電解質を溶媒に溶解させた有機電解液、又は、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等が用いられ、中で、有機電解液が好ましい。

【0050】その有機電解液における電解質としては、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられ、又、溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン等のエーテル類、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、メチルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート等のエステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等のラクトン類、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン系化合物類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジエチルアミン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0051】又、セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリビニリデンフ

10

20

30

40

50



ルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、セルロース、セルロースアセテート等の高分子の微多孔性フィルムが用いられる。

#### 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0053】比較例1

リチウム源化合物としての水酸化リチウム一水塩〔LiOH・H<sub>2</sub>O〕と、ニッケル源化合物としての水酸化ニッケル〔Ni(OH)<sub>2</sub>〕と、マンガン源化合物としての三산화マンガン〔Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>〕とを、最終的に得られる層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物における各原子のモル比で、リチウム原子〔Li〕：ニッケル原子〔Ni〕：マンガン原子〔Mn〕＝1.05：0.50：0.50となる量を、純水に加えて固形分濃度12.5重量%のスラリーを調製し、このスラリーを、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミルKD-20B型」）を用いて混合すると共に、スラリー中の各化合物の平均粒子径が、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置により測定した値として0.3μmになるまで、約6時間湿式粉碎した。このスラリーの粘度は、BM型粘度計により測定した値として290mPa・秒であった。

【0054】次いで、得られたスラリーを、スプレードライヤー（藤崎電機社製「四流体ノズル型スプレードライヤー」）を用いて、23m<sup>3</sup>/分の導入量でダウンフローさせた90℃の加熱空気流に対して直交方向に、加圧空気により300m/秒の線速でノズルから噴出させ、噴霧乾燥により乾燥させた後、得られた粉体粒子を空气中で900℃で10時間焼成することにより、モル比で、リチウム原子〔Li〕：ニッケル原子〔Ni〕：マンガン原子〔Mn〕＝1.05：0.50：0.50の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を製造した。

【0055】得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、ほぼ球形を有する粒子であり、粉末X線回折を測定したところ、菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物であることが確認された。又、全自動粉体比表面積測定装置（大倉理研製「AMS8000型」）を用いてBET法による比表面積を測定したところ、6.14m<sup>2</sup>/gであった。又、得られた複合酸化物粉体の約5gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした後の粉体充填密度をタップ密度として測定したところ、1.12g/ccであった。

#### 【0056】実施例1

比較例1で得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を純水に加えて固形分濃度23.0重量%の

スラリーを調製し、このスラリーを、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミルKD-A型」）を用いて約2時間湿式粉碎した。次いで、得られたスラリーを、スプレードライヤー（大川原化工機社製「二流体ノズル型スプレードライヤー」）を用いて、3m<sup>3</sup>/分の導入量でダウンフローさせた90℃の加熱空気流に対して直交方向に、加圧空気により200m/秒の線速でノズルから噴出させ、噴霧乾燥により乾燥させた後、得られた粉体粒子を空气中で900℃で10時間加熱処理することにより、モル比で、リチウム原子〔Li〕：ニッケル原子〔Ni〕：マンガン原子〔Mn〕＝1.05：0.50：0.50の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を製造した。

【0057】得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、ほぼ球形を有する粒子であり、粉末X線回折を測定したところ、菱面体晶の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物であることが確認された。又、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置により測定した平均二次粒子径は7.2μmであった。

【0058】又、比較例1におけると同様の方法で比表面積を測定したところ、5.54m<sup>2</sup>/gであった。又、得られた複合酸化物粉体の約5gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、200回タップした後の粉体充填密度をタップ密度として測定したところ、1.40g/ccであり、比較例1における粉碎前のタップ密度に対する比は1.25であった。

#### 【0059】応用例

前記比較例1及び実施例1で得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体、導電剤としてのアセチレンブラック、及び、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉体を、75重量%：20重量%：5重量%の割合となる量で混合し、直径9mmの円形に打ち抜いたときの重量が約8mgとなる厚さでシートに成形し、該シートから直径9mmの円形に打ち抜き、アルミニウム製エキスパンドメタルの片面に圧着することにより正極を作製した。この正極を試験極とし、リチウム金属を対極としてコインセルを組み、これに、電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流充電、即ち正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限4.3Vで行い、次いで、電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流放電、即ち正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限3.0Vで行ったときの、正極活物質単位重量当たりの初期充電容量〔Qs(C) (mAh/g)〕、及び、初期放電容量〔Qs(D) (mAh/g)〕を測定した。その初期放電容量〔Qs(D) (mAh/g)〕を、電流密度11mA/cm<sup>2</sup>で測定した放電容量〔Qa(D) (mAh/g)〕と共に、表1に示した。

【0060】又、それらの初期放電容量〔Qs(D) (mAh/g)〕、及び放電容量〔Qa(D) (mAh

／g)〕を、前記タップ密度から単位容積あたりに換算し、初期放電容量〔Qs' (D) (mAh/cc)〕、及び放電容量〔Qa' (D) (mAh/cc)〕として表1に併記した。

【0061】一方、負極活物質としての黒鉛粉末 ( $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ 、平均粒子径 =  $8 \sim 10 \mu\text{m}$ )、結着剤としてのポリビニリデンフルオライドを、92.5重量%：7.5重量%の割合となる量でN-メチルピロリドンに分散させてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔の片面に塗布し、乾燥させた後、直径  $12 \text{ mm}$  の円形に打ち抜き、 $0.5 \text{ トン}/\text{cm}^2$  でプレスすることにより負極を作製した。この負極を試験極とし、リチウム金属を対極としてコインセルを組み、これに  $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の定電流で負極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限  $0 \text{ V}$  で行ったときの、負極活物質単位重量あたりの初期吸蔵容量〔Qf (mAh/g)〕を測定した。

【0062】引き続き、正極缶の上に、前記正極用シートから直径  $12 \text{ mm}$  の円形に打ち抜いたもの (重量が約  $18 \text{ mg}$ ) をアルミニウム製エキスパンドメタルに圧着することにより作製した正極を載置し、その上にセパレータとしての多孔性ポリエチレンフィルム (厚さ  $25 \mu\text{m}$ ) を載置し、ポリプロピレン製ガasketで押さえ、前記で作製した負極を載置し、更に厚み調整用のスペーサーを載置した後、非水電解液としての、エチレン\*

表1

	比較例1の 複合酸化物粉体	実施例1の 複合酸化物粉体
正極		
初期放電容量〔Qs(D)〕 (mAh/g)	153.1	152.5
初期放電容量〔Qs' (D)〕 (mAh/cc) at 電流密度 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$	171.5	213.5
放電容量〔Qa(D)〕 (mAh/g)	78.60	76.21
放電容量〔Qa' (D)〕 (mAh/cc) at 電流密度 $11 \text{ mA}/\text{cm}^2$	88.03	106.7
二次電池		
1サイクル目放電容量〔Qh(1)〕 (mAh/g)	139.1	140.5
50サイクル目放電容量〔Qh(50)〕 (mAh/g) at $50^\circ\text{C}$	130.5	129.8
容量維持率〔P〕 (%)	93.81	92.39

【0065】以上の比較例1と実施例1の結果から、本発明の製造方法により得られる実施例1の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体は、比較例1の層状複合酸化物に対する嵩密度の改良効果が大きく、高嵩密度を有することが明らかであり、更に、応用例の結果から、本発明の製造方法により得られる実施例1の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を正極活物質と

\*カーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒 (容積比3：7) に1モル/リットルの六弗化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶解させた溶液を、電池内に加えて十分にしみ込ませ、次いで、負極缶を載置して封口することによりコインセルを作製した。尚、その際、正極活物質重量 (g) / 負極活物質重量 (g) = {〔Qf (mAh/g)〕 / 1.2} / 〔Qs (C) (mAh/g)〕となるように設定した。

【0063】得られたコインセルについて、1時間率電流値〔1C (mA)〕 = 〔Qs (D) (mAh/g)〕 × 正極活物質重量 (g) と設定して、先ず、室温で、定電流  $0.2 \text{ C}$  充放電2サイクル、及び定電流  $1 \text{ C}$  充放電1サイクルの試験を行い、次いで、 $50^\circ\text{C}$  で、定電流  $0.2 \text{ C}$  充放電1サイクル、及び定電流  $1 \text{ C}$  充放電50サイクルの試験を行った。尚、充電上限電圧は  $4.2 \text{ V}$ 、下限電圧は  $3.0 \text{ V}$  とした。このときの  $50^\circ\text{C}$  での定電流  $1 \text{ C}$  充放電50サイクル試験において、1サイクル目放電容量〔Qh(1) (mAh/g)〕と50サイクル目放電容量〔Qh(50) (mAh/g)〕とを測定し、それらの値から下式に従って高温サイクル容量維持率〔P (%)〕を算出し、結果を表1に示した。

$$P(\%) = \{ [Qh(50)] / [Qh(1)] \} \times 100$$

【0064】

【表1】

して用いたリチウム二次電池は、比較例1の層状複合酸化物を正極活物質として用いた場合に比して、単位重量当たりで同等の電池特性を有し、粉碎或いは更に加熱処理による電池特性上の劣化等を生じてはいないことが明らかであり、従って、単位容積当たりの電池特性において優れることが明らかである。

【0066】



【発明の効果】本発明によれば、高嵩密度を有し、リチウム二次電池の正極活物質として用いるに好適な層状リチウム化合物を提供することができる。

\*チウムニッケルマンガン複合酸化物粉体を製造する方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD04  
 AD06 AE05  
 5H029 AJ03 AK03 AL02 AL03 AL06  
 AL07 AL08 AL12 AM02 AM03  
 AM04 AM05 AM07 CJ01 CJ02  
 CJ08 DJ16 DJ17 HJ02 HJ07  
 HJ08  
 5H050 AA08 BA16 BA17 CA09 CB02  
 CB03 CB07 CB08 CB09 CB12  
 FA19 GA02 GA05 GA10 HA02  
 HA07 HA08